



Synthesis, Structure, and Reactivity of Polycyclic Silicon Compounds Derived from Bicyclo[1.1.1]pentasilane

著者	横内 優来
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第18455号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00125515

博士論文

Synthesis, Structure, and Reactivity of Polycyclic Silicon

Compounds Derived from Bicyclo[1.1.1]pentasilane

(ビシクロ[1.1.1]ペンタシランから誘導される多環式ケイ素化
化合物の合成、構造、および反応性)

横内 優来

平成 30 年

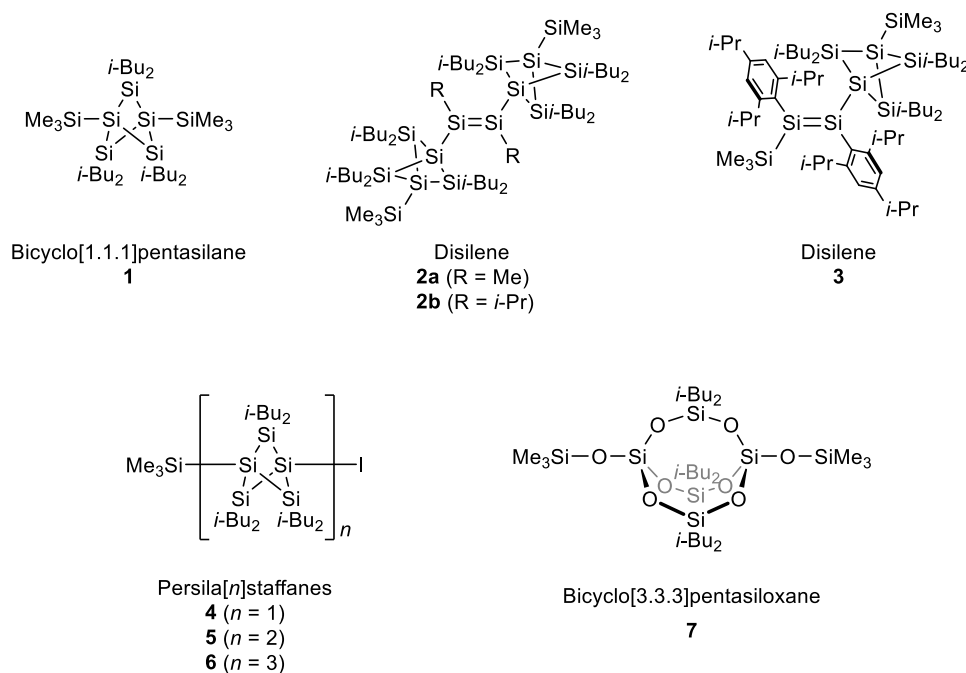
Contents

Chapter 1.	General Introduction	1
Chapter 2.	Synthesis, Structure, and Skeletal Rearrangement of Disilenes Containing Bicyclo[1.1.1]pentasilanyl Groups	13
Chapter 3.	Facile Condensation of Bicyclo[1.1.1]pentasilane with the Elimination of Iodotrimethylsilane	131
Chapter 4.	Synthesis and Functionalization of Cage-like Siloxane Derivatives from a Bicyclo[1.1.1]pentasilane	207
Chapter 5.	Conclusion	269

Chapter 1. General Introduction

多環式ケイ素化合物は、骨格の σ 電子の非局在化(σ 共役)によって紫外領域から可視領域に吸収帯を示し、その高い電子受容能やホール輸送能から電子材料へ応用されている化合物群である。この σ 共役は主鎖の配座によって大きな影響を受けることが知られており、環構造によって骨格を固定した多環式ケイ素化合物では、骨格固有の σ 共役を示すことが明らかにされてきた。さらに多環式ケイ素化合物は、通常法では合成が困難なシロキサンや金属クラスターの鋳型としても注目されている。本博士論文では多環式ケイ素化合物としてビシクロ[1.1.1]ペンタシラン(BPS) **1** から誘導される多環式ケイ素化合物 **2-7** の合成、構造、および反応に関する研究を行った(Chart 1)。第二章では、 σ 共役ユニットである BPS をケイ素-ケイ素二重結合法学種(ジシレン)に導入したジシレン **2a**, **2b**, および **3** の BPS 部位と二重結合間の相互作用に関する研究を行った。第三章では、BPS の橋頭位にヨウ化物とトリメチルシリル基を導入した **4** を合成し、**4** とルイス塩基との反応によって一段階で BPS 骨格を連結して二量体 **5** や三量体 **6** が得られることを見出した。第四章では、かご状シロキサンであるビシクロ[3.3.3]ペンタシロキサン **7** を BPS から一段階で誘導し、これまでシロキサンでは考えられていなかったシロキシ基を官能基とした位置選択的な変換反応を見出した。

Chart 1.



Chapter 2. Synthesis, Structure, and Skeletal Rearrangement of Disilenes Containing Bicyclo[1.1.1]pentasilanyl Groups

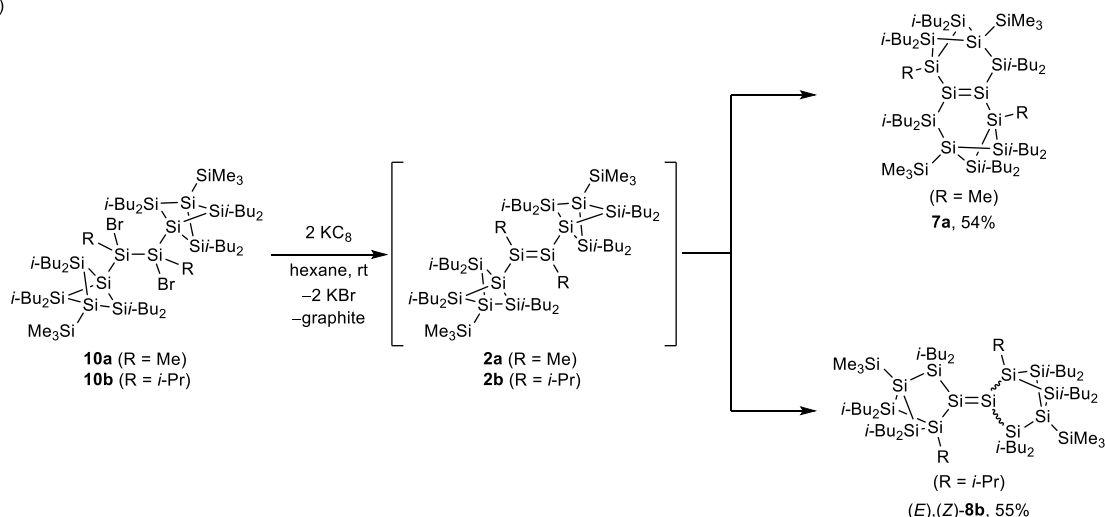
ケイ素-ケイ素二重結合法学種であるジシレンは、アルケンと比べ弱い π 結合を有し、二重結合 1 つで可視領域の吸収を示す。その中でも多環式ケイ素骨格に組み込まれたジシレンは、ケイ素(100)表面を模した分子として注目されており、骨格の σ 軌道とジシレンの π 軌道間の相互作用に由来した特異な電子状態および反応性が

注目されている。これらのジシレンの構造と電子状態の関係を明らかにすることは、多環式ケイ素化合物の材料科学への応用を目指すうえで重要な課題である。本章ではビシクロ[1.1.1]ペンタシラン(BPS)を置換基に有するジシレン **2a**, **2b** の骨格変換反応およびジシレン **3** の合成およびケイ素–ケイ素二重結合に及ぼす BPS の置換基効果を明らかにした。

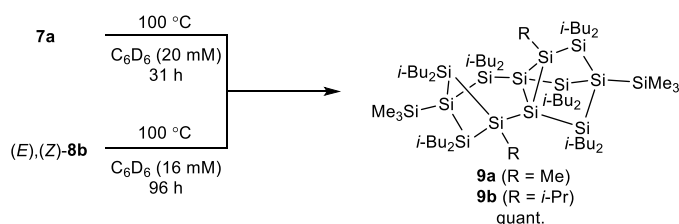
ジシレン **2a** および **2b** の前駆体であるジブロモジシラン **10a** および **10b** の還元的脱ハロゲン化を検討したところ、**2a** および **2b** は得られずその異性体である **7a** および **8b** がそれぞれ得られた (Scheme 1a)。さらに **7a** および **8b** は、熱反応によって同一のケイ素骨格を有する多環式ケイ素化合物 **9a** および **9b** に異性化した (Scheme 1b)。理論計算からこの骨格変換反応が単純なジシレンの 1,2-および 1,3-シリル転位の組み合わせによって説明できることを明らかにした。この結果を踏まえ、二重結合ケイ素上の立体保護を高めたジシレン **3** を設計し、合成・単離に成功した。また紫外可視吸収スペクトルと理論計算から、ジシレン **3** の BPS 基は、Si=Si 結合に対して主に $\sigma^*-\pi^*$ 軌道相互作用による LUMO の安定化に寄与することを明らかにした。

Scheme 1.

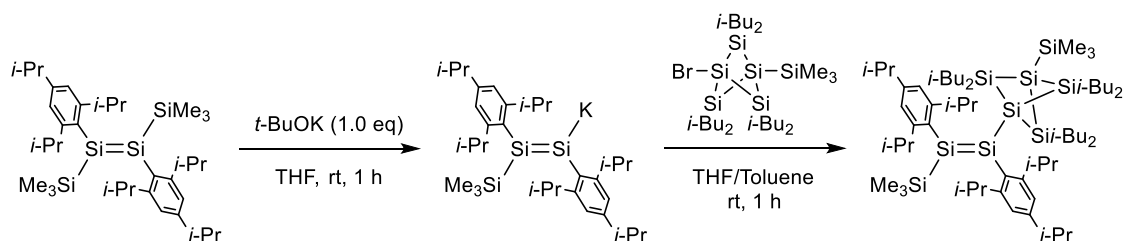
(a)



(b)



Scheme 2.



Chapter 3. Facile Condensation of Bicyclo[1.1.1]pentasilane with the Elimination of Iodotrimethylsilane

ケイ素-ケイ素結合形成反応は、ケイ素化学の発展に最も重要な反応の一つである。しかし有機化学において多様な炭素-炭素結合形成反応が開発されてきたのに対して、有機ケイ素化学においては未だその反応は限られている。特に多数のケイ素-ケイ素結合を有する多環式ケイ素化合物間の骨格連結反応は、従来の金属を用いた反応では制限が多くその合成例は1つに限られていた。本章では、BPSの2つの橋頭位にそれぞれヨード基とトリメチルシリル基が導入された **4** を合成し、これとルイス塩基である 4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) との反応によって、一段階で BPS 骨格を連結できることを明らかにした。

化合物 **4** に対してベンゼン中室温で 3 当量の DMAP を 1 時間作用させたところ、ヨードトリメチルシランの脱離を伴う二量体 **5** および三量体 **6** を収率 56% および 11% で得た (Scheme 3)。理論計算から可能な一つの反応機構として、**4** から双性イオン錯体 **11** が発生し、続く **4** や **5** との反応によって多量化が進行することを推定した (Chart 2)。

Scheme 3.

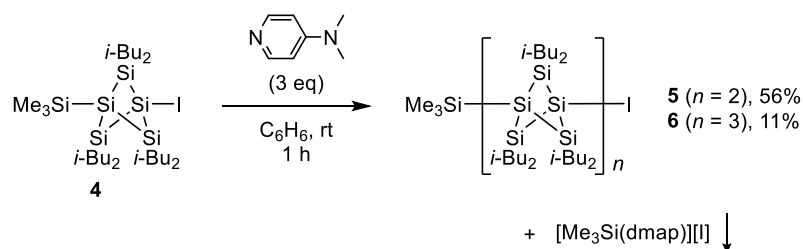
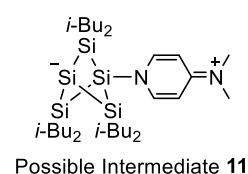


Chart 2.



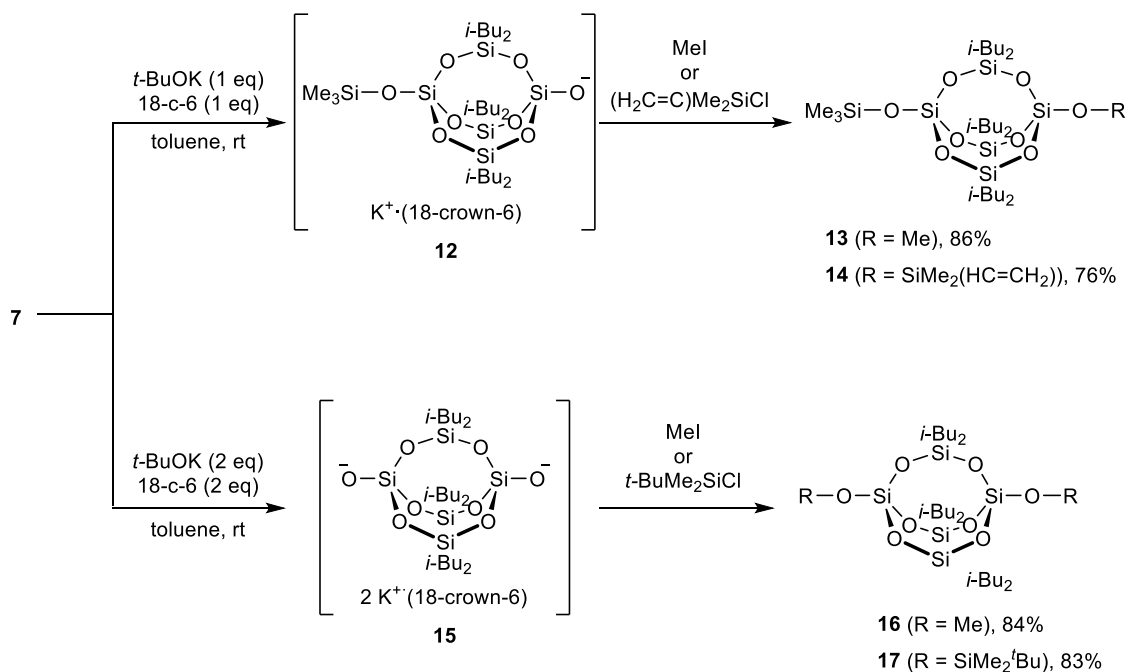
Chapter 4. Synthesis and Functionalization of Cage-like Siloxane Derivatives from a Bicyclo[1.1.1]pentasilane

かご状オリゴシルセスキオキサン(POSS)に代表されるかご状シロキサンは、高い熱安定性を示すシリカ骨格とその周りを覆う有機置換基からなる有機-無機ナノコンポジットとして機能性材料として応用されている重要な化合物群である。しかし、その構造に注目した場合 POSS 以外の骨格に関する研究は限られていた。本章では、ビスクロ[1.1.1]ペンタシラン **1** から誘導されるビスクロ[3.3.3]ペンタシロキサン(BPSO) **7** を合成し、これまでシロキサンの官能基として考えられていなかったトリメチルシロキシ基を官能基とする位置選択的な脱シリル化反応を見出し、シロキサンの末端を求核種や求電子種に変換できることを明らかにした。

化合物 **1** に対してメタクロ過安息香酸を作用させることで、**1** のすべてのケイ素-ケイ素結合に酸素が挿入された **7** を得た。シロキサン **7** に対して、18-クラウン-6-エーテル存在下トルエン中室温で 1 または 2 当量の *t*-BuOK を作用させることで、位置選択的にトリメチルシリル基が脱シリル化され、対応する求核性のシロキシド **12** および **15** が発生することを見出した (Scheme 4)。発生させた **12** や **15** に対して種々の求電子剤を作用させることで中性のシロキサン **13**, **14**, **16**, および **17** を得た。さらに **13** のメトキシ基を脱離基とする求核置換反応によって、BPSO の橋頭位にかご状シロキサンにアリール基を導入することにも成功した。従来のシロキサンの官能基であるヒドロシラン、ハロシラン、アルコキシシラン、およびシラノールは一般的に水に対し

て不安定であるのに対して、トリメチルシロキシ基は水に対して極めて安定であり空気中での取り扱いが容易である点で優れており、本結果がかご状シロキサン化学修飾法の発展に貢献すると期待される。

Scheme 4.



Chapter 5. Conclusion

本博士論文では第二章から第四章で示すビシクロ[1.1.1]ペンタシラン(BPS)から誘導した多環式ケイ素化合物の構造、電子状態、および反応性の解明を行った。不飽和ケイ素を含む多環式ケイ素化合物の骨格変換反応の機構および生成物の構造や電子状態の解明は、今後のケイ素クラスター分子の合成に指針を与えるものである。また BPS の多量化反応は、金属試薬を用いない新しいケイ素-ケイ素結合形成反応であり、これまで困難であった多環式ケイ素化合物の連結の新戦略になりうると期待できる。さらに、かご状シロキサンの末端のトリメチルシロキシ基を官能基とした位置選択的変換反応は、異なる置換基を有するかご状シロキサンを簡便に得られることを示し、ハイブリッド機能性材料の合成手法の発展への貢献が期待できる。本研究は未だ研究領域として確立されていないケイ素クラスター分子の合成手法や分子設計に新たな指針を与え、同分野の発展に大きく寄与することが期待される。